

Cristaux atomiques

Chaque exercice est suivi directement de sa correction.

Attention: Wa7d fihom t7et lina l3am lfayt.
Bonne chance !

Ce qu'il faut savoir

Quelles sont les hypothèses concernant la structure des cristaux atomiques ?

On postule que tous les atomes sont des sphères identiques et parfaites, en contact les unes avec les autres sans interpénétration des nuages atomiques.

Toutes les structures sont elles compactes ?

Non. Il existe des atomes qui cristallisent dans les systèmes « classiques », mais dont la mesure des paramètres démontre que leur empilement n'est pas compact.

Qu'est ce que la compacité ?

Elle correspond au rapport du volume de l'ensemble des atomes constituant la maille sur le volume de cette maille.

On parle d'ailleurs parfois de coefficient de remplissage.

$$C = \frac{\text{Volume de l'ensemble des atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}}.$$

Son calcul nécessite la connaissance du nombre d'atomes par maille, calcul parfois délicat. En effet, lorsque l'on représente le schéma d'une maille, il ne faut pas oublier que les sphères représentant les atomes sont souvent partagées entre plusieurs mailles, et n'appartiennent donc pas en totalité à cette maille.

Seul un atome placé au sein d'une maille lui appartient en totalité.

Y a-t-il une valeur de compacité maximale ?

On considère que la compacité de la structure cubique à face centrée et de l'hexagonale compacte est la plus élevée, à savoir 74 %. Il reste donc 26 % d'espace libre dans ces structures.

À quoi correspondent les sites interstitiels ?

Lorsque l'on empile des sphères, il reste des espaces non occupés (comme le démontre la valeur de compacité qui n'est jamais de 100 %). Ces espaces « libres » ont des volumes dépendant des rayons des atomes qui se sont empilés.

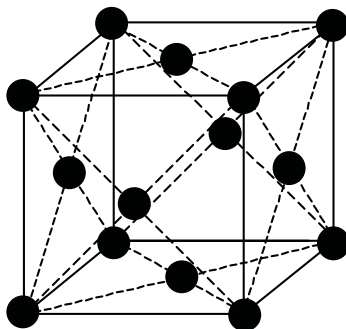
Il existe ainsi deux types de sites interstitiels : des sites entourés par quatre atomes (sites tétraédriques) et d'autres entourés par huit atomes (sites octaédriques).

Exercice 11.1

* Autour de l'aluminium

L'aluminium cristallise suivant un réseau cubique à faces centrées.

- Représenter cette maille.
 - Indiquer la coordinence de l'atome dans cette maille.
 - Calculer la compacité de cette maille.
 - Sachant que le paramètre de la maille est de $a = 404$ pm, calculer le rayon de l'atome d'aluminium.
 - Calculer la masse volumique de l'aluminium. On donne $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.
 - Quelles sont les interactions qui assurent la cohésion d'un cristal ?
- Schéma de la maille cubique à faces centrées :



- La coordinence est de 12 (chaque atome d'aluminium est en contact avec 12 autres atomes).
- La compacité correspond au rapport du volume des atomes de la maille sur le volume de la maille.

Dans une maille cubique à faces centrées, on compte quatre atomes par maille, la maille ayant un volume de a^3 , soit :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{a^3}.$$

La tangence entre les atomes se faisant suivant la diagonale de la face du cube d'arête a , nous avons : $a\sqrt{2} = 4r$.

La compacité devient donc :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{\left(\frac{4 \times r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74.$$

Il y a donc 74 % de l'espace occupé par les atomes, et 26 % de « vide » dans cette maille.

- d. On nous donne $a = 404$ pm, et l'on sait que les atomes d'aluminium sont tangents suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4r$$

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{404\sqrt{2}}{4} = 142,83 \text{ pm.}$$

- e. La masse volumique s'obtient par le rapport de la masse des atomes de la maille sur le volume de cette maille, soit :

$$\rho_{\text{Al}} = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{M_{\text{Al}}}{N_A}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{27 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}}{(404 \cdot 10^{-12})^3}.$$

On obtient par le calcul une masse volumique de $2\,720 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (donnée théorique $2\,699 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Ce métal est extrêmement léger par rapport aux autres métaux, propriété recherchée dans certaines applications, aéronautiques notamment.

- f. Le modèle le plus simple indique que le cristal métallique peut être considéré comme un ensemble d'ions positifs qui échangent des liaisons de covalence avec ses voisins. Ce sont ces liaisons qui assurent la cohésion du cristal.

Les électrons résultant de la formation des ions métalliques sont délocalisés sur toute la structure du métal. Il s'agit des électrons de conduction qui assurent la conduction électrique.

Exercice 11.2

* Variétés allotropiques de l'uranium (d'après Mines et Ponts, 2000)

L'uranium présente trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion $1\,130$ °C. La phase α apparaît pour $T < 668$ °C. La phase β existe entre 668 et 775 °C. La phase γ est de structure cubique centrée pour 775 °C $< T < 1\,132$ °C.

- a. Calculer la densité de la phase γ de l'uranium.

- b. Commenter cette valeur.
- c. Quelle utilisation (autre que les réactions nucléaires) basée sur cette densité peut-elle être faite de l'uranium ?
- Données : $M_U = 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $a = 350 \text{ pm}$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Remarque

Cet énoncé est un classique. Il existe en effet des corps qui cristallisent dans des systèmes différents en fonction de la température à laquelle ils sont soumis. Cela ne change évidemment rien à la résolution de l'exercice.

- a. Toutes les caractéristiques de la maille cubique centrée ont été démontrées dans l'exercice précédent.

La masse volumique de l'uranium γ vaut donc :

$$\rho_U = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{M_U}{N_A}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{238 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}}}{(350 \cdot 10^{-12})^3} = 36\,865 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

La densité est égale à la masse volumique si l'unité de cette dernière est telle que la masse volumique de l'eau vaut 1.

Ayant ici la masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, nous avons que la masse volumique de l'eau vaut alors $1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La densité de l'uranium vaut donc 36,87.

Remarque

Le calcul de la densité est un piège classique, car on calcule le plus souvent la masse volumique : il faut donc savoir transposer rapidement l'une en l'autre.

Rappelons au passage que la densité, contrairement à la masse volumique, n'a pas d'unité.

- b. Nous remarquons donc l'extrême densité de l'uranium par rapport aux autres métaux.
- c. Cette caractéristique est utilisée pour la fabrication des pointes de certains obus antichars de l'armée (obus dit à l'uranium appauvri).

Exercice 11.3

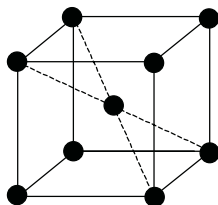
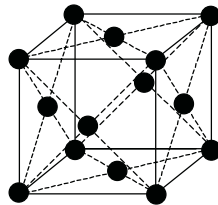
* Étude du fer (d'après Agrégation)

Le fer métallique peut cristalliser suivant deux structures :

- fer α : structure cubique centrée de paramètre a_α .
- fer γ : structure cubique à faces centrées de paramètre a_γ .

- a. Représenter schématiquement ces deux réseaux.

- b. Calculer pour chacun la compacité. Conclure.
- c. Des mesures donnent $a_\alpha = 0,291$ nm et $a_\gamma = 0,365$ nm. Calculer pour chaque structure le rayon métallique du fer.
- d. Proposer une explication au fait que l'on trouve deux valeurs différentes.
- a. Nous représentons les mailles cubiques centrées et cubiques à faces centrées.

Fer α Fer γ

- b. Compacité de la maille cubique à face centrée :
Quatre atomes par maille, tangence suivant la diagonale de la face du cube d'arête a .

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{\left(\frac{4 \times r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74.$$

Compacité de la maille cubique centrée :

deux atomes par maille, tangence suivant la diagonale du cube d'arête a .

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{\left(\frac{4 \times r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

La compacité est plus faible dans une structure cubique centrée que dans une structure cubique à face centrée : le taux de remplissage est donc plus faible.

- c. Structure cubique à face centrée :

$$a_\gamma\sqrt{2} = 4r_\gamma \Rightarrow r_\gamma = \frac{a_\gamma\sqrt{2}}{4} = \frac{0,365 \times \sqrt{2}}{4} = 0,129 \text{ nm} = 129 \text{ pm}.$$

Structure cubique centrée :

$$a_\alpha\sqrt{3} = 4r_\alpha \Rightarrow r_\alpha = \frac{a_\alpha\sqrt{3}}{4} = \frac{0,291 \times \sqrt{3}}{4} = 0,126 \text{ nm} = 126 \text{ pm}.$$

- d. Puisque nous obtenons deux valeurs différentes, nous en concluons que le rayon de l'atome n'est pas constant mais qu'il dépend de la structure cristalline dans laquelle il se trouve.

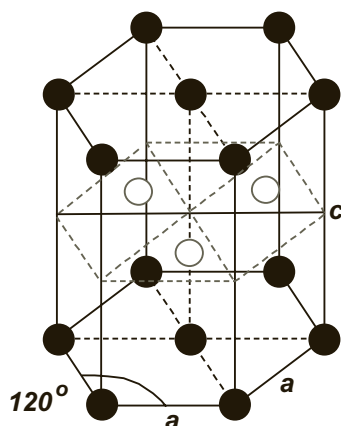
Exercice 11.4

 * **Structure du magnésium (d'après Capes)**

 * Le magnésium métal cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale, de paramètre $a = 320$ pm.

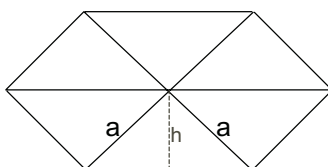
- Représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange).
- Calculer la compacité de cette structure.
- Calculer la masse volumique de ce cristal.
- Sachant que la masse volumique du fer est de $7860 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, en déduire un avantage dans l'utilisation du magnésium.
- Vérifier que l'emploi de 30 kg de magnésium à la place du fer pour réaliser la structure des « coccinelles » de Volkswagen a permis le transport d'une personne supplémentaire.
Masse molaire Mg : $24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a. Structure de la maille hexagonale compacte :



- Le calcul de la compacité est relativement délicat car le calcul du volume de la maille est complexe. Il existe d'ailleurs différentes méthodes pour y aboutir. Nous allons ici choisir celle qui consiste à calculer la surface du losange de la base à partir de la surface des triangles qui la compose, puis à multiplier cette surface par la hauteur c de la maille.

Surface de l'hexagone :



L'hexagone contient six triangles équilatéraux de côté a et de hauteur h . Appliquons le théorème de Pythagore pour trouver la valeur de la hauteur h du triangle :

$$a^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + h^2 \Rightarrow h = a \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

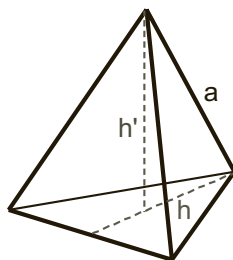
La surface du triangle vaut donc $\frac{ah}{2} = \frac{a \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)}{2} = \frac{a^2\sqrt{3}}{4}$.

La surface de l'hexagone vaut six fois cette surface de triangle, soit

$$6 \frac{a^2\sqrt{3}}{4} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2}.$$

Il reste à déterminer la hauteur c de la maille.

Entre chaque plan, nous pouvons dessiner un tétraèdre régulier dont nous allons déterminer la hauteur h' :



Le théorème de Pythagore nous amène à :

$$a^2 = h'^2 + \left(\frac{2}{3} \cdot h\right)^2 = h'^2 + \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)^2 = h'^2 + \frac{a^2}{3}$$

$$h' = a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}.$$

La hauteur c de la maille valant deux fois cette hauteur h' du tétraèdre, nous obtenons pour le volume V de la maille :

$$V = \text{surface de l'hexagone} \times c = \left(\frac{3a^2\sqrt{3}}{2}\right) \left(2 \frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right).$$

$$V = 3a^3\sqrt{2}.$$

La compacité vaut donc : $C = \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{3a^3\sqrt{2}}$, avec $a = 2r$ (tangence entre les atomes suivants la base du losange), soit :

$$C = \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{3a^3\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74.$$

La compacité de cette maille est identique à celle de la maille cubique à faces centrées.

c. La masse volumique est le rapport de la masse des atomes de la maille sur le volume de cette maille. Dans une structure hexagonale compacte, il y a six atomes par maille :

- 3 atomes dans le plan intermédiaire ;
- 12 atomes formant les deux hexagones mais appartenant chacun à six mailles, donc ne comptant que pour deux atomes ;
- 2 atomes au centre des losanges appartenant à deux mailles, donc ne comptant que pour un seul atome.

Nous obtenons donc pour la masse volumique du magnésium :

$$\rho_{\text{Mg}} = \frac{6 \left(\frac{M_{\text{Mg}}}{N_A} \right)}{3a^3 \sqrt{2}} = \frac{6 \left(\frac{24,3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \right)}{3 \times (320 \cdot 10^{-12})^3 \sqrt{2}} = 1\,742,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

d. Les deux valeurs montrent bien la légèreté du magnésium par rapport au fer.

e. Une masse de 30 kg de magnésium correspond à un volume de :

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{30}{1\,742,1} = 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3.$$

Pour ce même volume, la masse de fer est de :

$$m = \rho \times V = 7\,860 \times 1,72 \cdot 10^{-2} = 135,2 \text{ kg}.$$

Soit largement la masse d'une personne.

Exercice 11.5

* Structure du cobalt

On désire vérifier que l'hypothèse selon laquelle le cobalt cristallise dans un réseau hexagonal de type compact est exacte. On dispose des données suivantes : $a = 252 \text{ pm}$ et la hauteur de la maille $c = 452 \text{ pm}$.

- a. Vérifier que l'hypothèse est correcte.
- b. Dans l'affirmative, calculer le rayon de l'atome de cobalt.

a. Nous savons que pour une structure hexagonale compacte, le rapport théorique de la hauteur c de la maille sur le paramètre a vaut $\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{3} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ (la démonstration a été faite à l'exercice précédent).

D'après les données de l'énoncé, nous obtenons un rapport $\frac{c}{a}$ de 1,635, soit un écart par rapport à la valeur théorique de 0,12 %.

Nous pouvons donc considérer que l'hypothèse formulée est correcte.

- b. Nous savons qu'il y a tangence suivant le côté de la maille de paramètre a , soit $2R = a$.
 R vaut donc 126 pm.

Exercice 11.6

* Alliage cuivre argent

* Le cuivre cristallise suivant une structure cubique à faces centrées.

- Représenter la maille.
- Calculer le rayon atomique du cuivre.

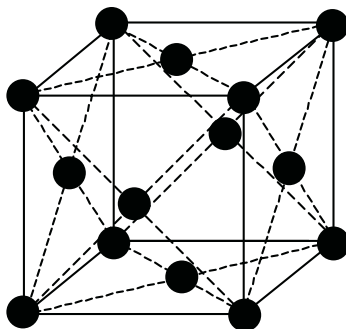
On considère l'alliage cuivre-argent, dont la structure est également cubique à faces centrées, des atomes d'argent remplaçant les atomes de cuivre aux huit sommets dans le motif initial.

- Comment nomme-t-on ce type d'alliage ?
- Calculer la nouvelle valeur a' de l'arête de la maille, sachant que le rayon atomique de l'atome d'argent est de 144 pm.
- Déterminer la masse volumique de cet alliage ainsi que son titre massique en argent.

Masses molaires : Cu : $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et Ag : $108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse volumique du cuivre : $8\,920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- Schéma de la maille cubique à faces centrées :



- Sachant qu'il y a quatre atomes par maille cfc, et connaissant la masse volumique du cuivre, nous pouvons en déduire le paramètre a de la maille :

$$\rho_{\text{Cu}} = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{M_{\text{Cu}}}{N_A}}{a^3}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \times \frac{M_{\text{Cu}}}{N_A}}{\rho_{\text{Cu}}}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times \frac{63,5 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}}{8\,920}} = 361,7 \text{ pm}.$$

Remarque

Prenez garde à la cohérence des unités de masse dans cette formule : si la masse volumique est exprimée en kg/unité de volume, il faut que la masse volumique soit en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

De même, le résultat de a sera fonction de l'unité de volume de la masse volumique (ici en m^3 , donc a en mètres).

La tangence entre les atomes se faisant suivant la diagonale de la face du cube, nous obtenons :

$$a\sqrt{2} = 4r$$

$$r_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{361,7 \times \sqrt{2}}{4} = 127,9 \text{ pm.}$$

- c. Ce type d'alliage est un alliage par substitution (un atome d'un métal remplace un atome d'un autre métal).
- d. La tangence se fait toujours suivant la diagonale de la face du cube, mais avec des atomes d'argent aux sommets de la maille, soit :

$$a'\sqrt{2} = 2r_{\text{Cu}} + 2r_{\text{Ag}}$$

$$a' = \frac{2r_{\text{Cu}} + 2r_{\text{Ag}}}{\sqrt{2}} = \frac{2(127,9 + 144)}{\sqrt{2}} = 384,5 \text{ pm.}$$

La maille s'est donc légèrement agrandie.

- e. La masse volumique s'obtient en considérant que sur les quatre atomes formant la maille, un correspond à un atome d'argent, et trois sont toujours des atomes de cuivre.

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Cu}} &= \frac{\left(3 \times \frac{M_{\text{Cu}}}{N_A}\right) + \left(\frac{M_{\text{Ag}}}{N_A}\right)}{a'^3} \\ &= \frac{\left(3 \times \frac{63,5 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}\right) + \left(\frac{108 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}\right)}{(384,5 \cdot 10^{-12})^3} = 8\,722 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}. \end{aligned}$$

Cet alliage est donc légèrement moins dense que le cuivre de départ.

Le titre massique correspond au pourcentage en masse d'argent dans cet alliage, c'est-à-dire au rapport de la masse d'un atome d'argent sur la masse totale des atomes de la maille :

$$\%_{\text{Ag}} = \frac{\left(\frac{M_{\text{Ag}}}{N_A}\right)}{\left(3 \times \frac{M_{\text{Cu}}}{N_A}\right) + \left(\frac{M_{\text{Ag}}}{N_A}\right)} \times 100 = 36,2 \, \%.$$

Exercice 11.7

* Alliage or-nickel

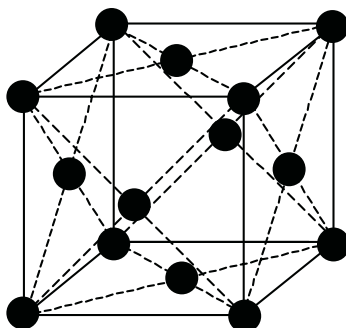
* L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc). Le rayon des atomes d'or vaut $R_{\text{Au}} = 144,2 \text{ pm}$.

L'or peut former des alliages par insertion ou substitution.

- Définir ces deux types d'alliage.
- Représenter schématiquement la maille élémentaire de l'or.
- Calculer le paramètre a de cette maille.
- Représenter les deux types de sites après les avoir définis.
- Donner la condition pour qu'un atome étranger, de rayon R_0 , puisse occuper un site octaédrique, puis le rayon R_T pour l'occupation d'un site tétraédrique.

L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Le nickel a un rayon métallique $R_{\text{Ni}} = 124,6 \text{ pm}$.

- Montrer que le nickel ne peut pas former d'alliage d'insertion avec l'or.
- Sachant que dans l'alliage or-nickel un atome d'or par maille (situé au sommet de la maille) est substitué par un atome de nickel, calculer le nouveau paramètre a' de la maille. La masse volumique de cet alliage est $17,63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
Données $M_{\text{Au}} = 197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Dans un alliage par insertion**, des atomes d'un métal viennent occuper tout ou partie des sites interstitiels de la maille créée par les atomes d'un autre métal.
Dans un alliage par substitution, des atomes d'un métal remplace les atomes d'un autre métal en prenant leur place dans la maille.
- Maille cubique à faces centrées :



- Sachant que les atomes d'or sont tangents suivant la diagonale de la face du cube, nous obtenons :

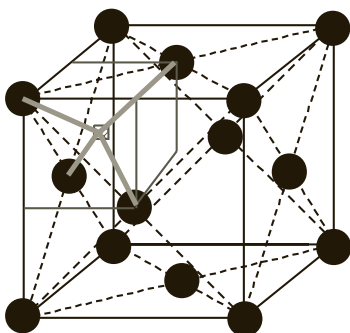
$$a\sqrt{2} = 4R_{\text{Au}}$$

$$a = \frac{4R_{\text{Au}}}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 144,2}{\sqrt{2}} = 407,9 \text{ pm}.$$

- d. **Sites tétraédriques** : cavités situées au centre d'un tétraèdre régulier constitué par quatre atomes de la maille.

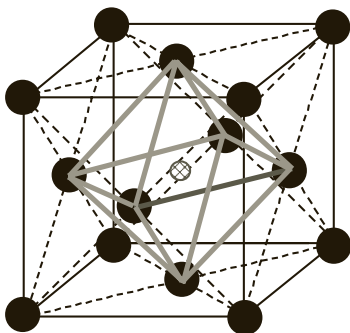
Sites octaédriques : cavités situées au centre d'un octaèdre régulier constitué par huit atomes de la maille.

Les sites tétraédriques de la maille cfc sont situés au centre de chaque cube d'arête $a/2$. Sur la figure ci-dessous, on a représenté le site tétraédrique du petit cube en avant sur la gauche (en gris sur la maille) ; soit au total huit pour l'ensemble de la maille.



Les sites octaédriques sont situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête.

Représentons le site octaédrique situé au centre de la maille :



- e. **Sites tétraédriques**

Suivant la diagonale du petit cube, nous obtenons :

$$\frac{a}{2}\sqrt{3} = 2R_{\text{Au}} + 2R_T \Rightarrow R_T = \frac{a}{4}\sqrt{3} - R_{\text{Au}}.$$

Dans une structure compacte, il y a tangence des atomes suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4R_{\text{Au}} \Rightarrow a = \frac{4R_{\text{Au}}}{\sqrt{2}}.$$

$$\text{Nous obtenons donc } R_T = \frac{\left(\frac{4R_{\text{Au}}}{\sqrt{2}}\right)}{4}\sqrt{3} - R_{\text{Au}} = R_{\text{Au}} \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) = 0,225 R_{\text{Au}}.$$

Sites octaédriques

Suivant une arête du cube, nous obtenons :

$$a = 2R_{\text{Au}} + 2R_{\text{O}} \Rightarrow R_{\text{O}} = \frac{a}{2} - R_{\text{Au}}.$$

Nous avons toujours une tangence suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4R_{\text{Au}} \Rightarrow a = \frac{4R_{\text{Au}}}{\sqrt{2}}.$$

Ce qui nous donne :

$$R_{\text{O}} = \frac{\left(\frac{4R_{\text{Au}}}{\sqrt{2}}\right)}{2} - R_{\text{Au}} = (\sqrt{2} - 1) R_{\text{Au}} = 0,414R_{\text{Au}}.$$

Nous constatons que les sites octaédriques sont plus volumineux que les sites tétraédriques.

- f. Pour former un alliage d'insertion, il faudrait que le nickel ait un volume inférieur à celui de l'un des sites interstitiels.

Avec le rayon des atomes d'or, nous obtenons pour le volume de sites :

- tétraédriques : $R_{\text{T}} = 0,225 \times 144,2 = 32,4$ pm.
- octaédriques : $R_{\text{O}} = 0,414 \times 144,2 = 59,7$ pm.

Avec un rayon donné de 124,6 pm, nous comprenons aisément que le nickel ne puisse pas s'insérer dans les sites de la structure des atomes d'or.

- g. Comptons les atomes de chaque type dans la maille :

- au centre des faces, les atomes d'or comptent pour $6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes ;
- aux sommets du cube, nous avons donc 7 atomes d'or et un atome de nickel.

Les atomes d'or comptent pour $\frac{7}{8}$, et l'atome de nickel pour $\frac{1}{8}$.

Il y a donc au total 3,875 atomes d'or et 0,125 atomes de nickel par maille.

Nous obtenons ainsi :

$$\rho_{\text{alliage}} = \frac{\left(3,875 \times \frac{M_{\text{Au}}}{N_{\text{A}}}\right) + \left(0,125 \times \frac{M_{\text{Ni}}}{N_{\text{A}}}\right)}{a'^3}$$

$$a' = \sqrt[3]{\frac{\left(3,875 \times \frac{M_{\text{Au}}}{N_{\text{A}}}\right) + \left(0,125 \times \frac{M_{\text{Ni}}}{N_{\text{A}}}\right)}{\rho_{\text{alliage}}}}.$$

a' vaut donc 417,2 pm.

Exercice 11.8

* Étude du samarium (d'après Polytechnique, 2005)

* En dessous de 924 °C, le samarium cristallise dans le système cubique centré.

- Représenter une maille du système cubique centré.
- Quelle est la relation entre le rayon de l'atome de samarium et l'arête de la maille ?

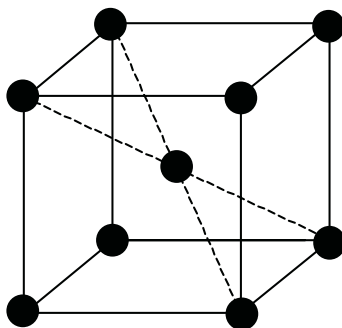
Il existe dans cette structure deux types de sites interstitiels octaédriques : aux centres des octaèdres définis par les centres de deux cubes voisins et les quatre sommets d'une face, et aux centres des octaèdres définis par les deux extrémités d'une arête et les centres des quatre cubes ayant cette arête en commun.

- Représenter les deux types de sites octaédriques.
- Quel est le nombre de sites octaédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée ?

Les sites tétraédriques sont aux centres des tétraèdres déformés définis par une arête, et le segment joignant les centres des deux cubes ayant cette arête en commun.

- Représenter un site tétraédrique.
- Quel est le nombre de sites tétraédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée ?

- Maille cubique centrée :

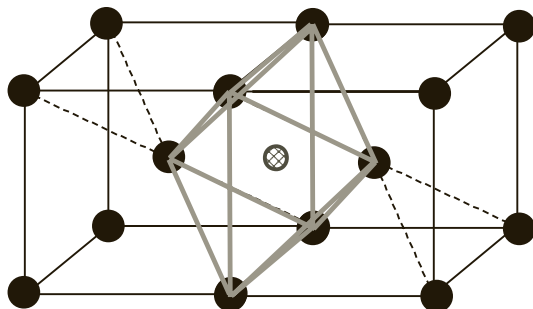


- La tangence se faisant suivant la diagonale du cube, nous obtenons :

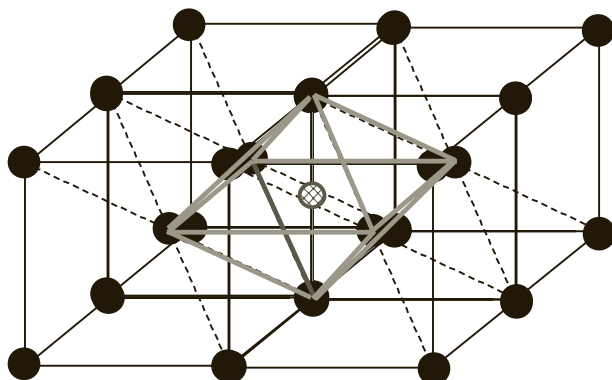
$$a\sqrt{3} = 4R.$$

- Nous représentons les sites d'après les indications de l'énoncé :

- octaèdre défini par les centres de deux cubes voisins et les quatre sommets d'une face :



- octaèdre défini par les deux extrémités d'une arête et les centres des quatre cubes ayant cette arête en commun :

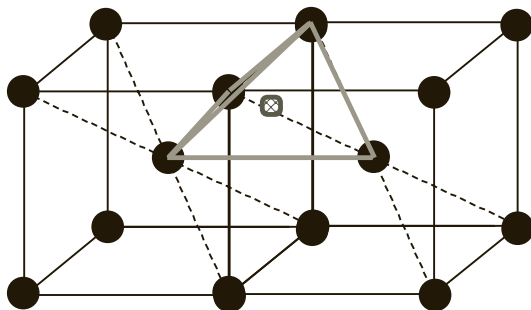


- d. Pour le premier type de sites, on en dénombre un par face, soit un total de six, mais ne comptant que pour un demi-site (site partagé entre deux mailles) : trois sites.

Pour le deuxième type de sites, il y en a un au centre de chaque arête, soit douze, mais ne comptant que pour un quart de site : trois sites.

Il y a donc au total 6 sites octaédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée.

- e. Nous déterminons ces sites suivant les indications de l'énoncé :



- f. Il y a deux de ces sites tétraédriques par face, soit un total de 12, mais ne comptant que pour moitié : 6 sites tétraédriques.

Exercice 11.9

* Le titane et le stockage de l'hydrogène (d'après Paris-sud XI)

*

On peut envisager de stocker le dihydrogène sous différentes formes :

- à l'état gazeux (sous pression) ;
- à l'état liquide (à basse température) ;
- à l'état condensé (sous forme d'hydrure ionique).

On se propose ici d'étudier l'une de ces méthodes : l'absorption du dihydrogène dans le composé intermétallique FeTi. Cet alliage à base de titane a une structure cubique simple ($a = 298 \text{ pm}$) : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube.

a. Représenter cette maille élémentaire.

Dans ce composé intermétallique, FeTi, seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

b. Indiquer alors, dans la maille élémentaire de FeTi, les positions des sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.

c. En déduire la formule stoechiométrique de l'hydrure FeTiH_x contenant le maximum théorique d'hydrogène.

d. Calculer la capacité volumique d'absorption d'hydrogène de l'alliage FeTi. On exprimera cette capacité en kg d'hydrogène stocké par m^3 d'alliage FeTi. Données :

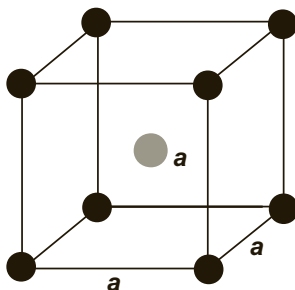
$$a = 295 \text{ pm.}$$

$$M(\text{H}) = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{Ti}) = 47,88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{Fe}) = 55,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

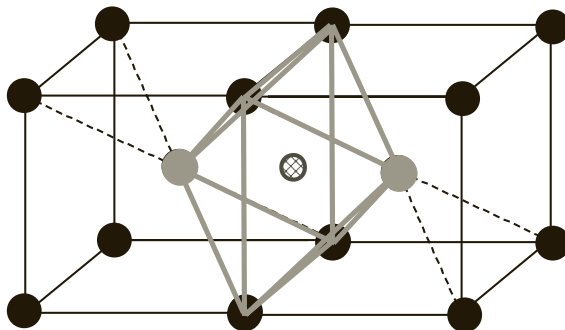
$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

a. Représentons la maille décrite dans l'énoncé :

En noir les atomes de titane et en gris l'atome de fer.



- b. Les sites octaédriques sont ceux formés par quatre atomes de titane et deux atomes de fer soit :



Ces sites sont situés sur les centres des faces de la maille.

- c. On dénombre un site octaédrique par face, soit un total de six, mais ne comptant que pour un demi-site (site partagé entre deux mailles) : trois sites au total. La formule statistique de cet oxyde est donc FeTiH_3 .
- d. Chaque maille de l'oxyde FeTi permet de stocker un maximum de 3 atomes d'hydrogène, soit une masse par maille de :

$$3 \times \text{masse d'un atome d'hydrogène} = 3 \frac{M_{\text{H}}}{N_{\text{A}}} = 3 \frac{1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,98 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

Chaque maille a un volume de a^3 , soit $(295 \cdot 10^{-12})^3 = 2,57 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.

Le rapport vaut donc :

$$\frac{4,98 \cdot 10^{-27}}{2,57 \cdot 10^{-29}} = 193,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Ce qui représente la capacité volumique d'absorption d'hydrogène de l'alliage.

Exercice 11.10

* Fabrication d'un télescope (d'après Centrale 2002)

*

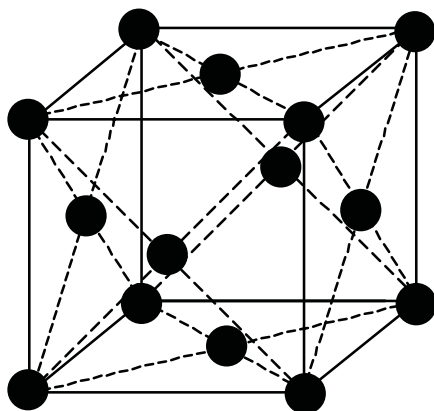
L'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées avec une maille conventionnelle de côté $a = 405 \text{ pm}$. On utilise l'aluminium pour fabriquer des miroirs à haute réflectivité de la lumière, nécessaire pour l'observation d'objets célestes peu lumineux.

- Réaliser un schéma clair de cette structure cubique à faces centrées.
- Pour un télescope de $6,00 \text{ m}^2$ de surface et dans l'hypothèse d'une épaisseur de 100 nm , calculer la masse d'aluminium nécessaire pour recouvrir le télescope.
- En fait, il se forme une couche d'alumine de 4 nm d'épaisseur. Ceci est-il gênant pour le fonctionnement du télescope ?

Masse molaire de l'aluminium $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nombre d'Avogadro $N_{\text{A}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- a. Représentons la maille cubique à faces centrées ci-dessous :



- b. Calculons le volume d'aluminium nécessaire pour recouvrir une surface S de $6,00 \text{ m}^2$ sur une épaisseur e de 100 nm :

$$V = S \times e = 6,00 \times 100 \cdot 10^{-9} = 600 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$$

D'après la masse volumique de l'aluminium, nous obtenons la relation :

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \times V$$

Il nous reste à déterminer la masse volumique de l'aluminium. Le volume d'une maille cubique est égal à a^3 , et la maille cubique à faces centrées contient 4 atomes. Nous obtenons donc :

$$\rho = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{M_{\text{Al}}}{N_A}}{a^3} = \frac{4M_{\text{Al}}}{a^3 N_A}$$

La masse m d'aluminium nécessaire est donc de :

$$m = \frac{4M_{\text{Al}}}{a^3 N_A} V = \frac{4 \times 27,0}{(405 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} 600 \cdot 10^{-9} = 1,62 \text{ g}$$

- c. L'alumine se forme par oxydation de l'aluminium déposé pour former le miroir. Cette couche protectrice n'est pas gênante, puisqu'elle réfléchit elle aussi la lumière.

Ce qu'il faut savoir

Les cristaux ioniques sont-ils très différents des cristaux métalliques ?

Les cristaux ioniques cristallisent dans des structures très proches de celles des cristaux métalliques : structures cubiques ou hexagonales, avec occupation partielle ou totale des sites interstitiels.

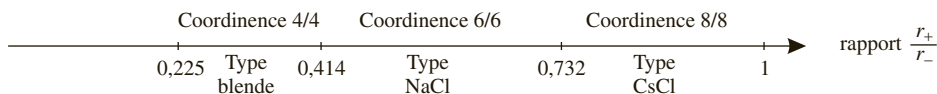
La différence majeure entre ces cristaux est que dans les cristaux métalliques, les atomes constituant le cristal étaient identiques, donc que les sphères les représentant l'étaient également. Or, pour les cristaux ioniques, les entités constituant le cristal sont des anions et des cations, de nature et de taille très différentes.

Le contact entre ces ions ne pourra se faire qu'entre anion et cation, le contact entre espèces de mêmes signes étant impossible (répulsion électrostatique).

Quel facteur influence le plus la formation du cristal ?

C'est le rapport du rayon des anions et des cations qui influence le type de structure suivant laquelle le cristal va se former.

Sans plus de démonstration, les valeurs et les types de structures correspondantes sont rappelés dans le graphique ci-dessous. Ainsi, le simple calcul de ce rapport permet-il de prédire dans quel type de structure la cristallisation va se faire.



De quelle nature est la liaison dans les cristaux ioniques ?

Il s'agit de liaisons électrostatiques par attraction de charges de signes opposés.

Qu'est ce qu'un cristal covalent ?

Il s'agit d'un cristal dans lequel les liaisons entre les atomes sont des liaisons de covalence, c'est-à-dire résultant de la mise en commun d'électrons pour former un doublet liant.

12.1 CRISTAUX IONIQUES

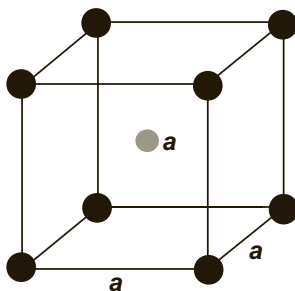
Exercice 12.1

* **Iodure de thallium (d'après Mines et Ponts, 2004)**

L'iodure de thallium est utilisé pour la détection infrarouge et pour la thermographie.

Ce composé cristallise dans une structure cubique dans laquelle la coordinnence de l'ion Tl^+ est 8 par rapport à l'ion iodure I^- .

- À quel type structural connu appartient l'iodure de thallium ?
 - Faire le schéma de cette structure.
 - Vérifier la compatibilité des valeurs des rayons ioniques avec cette structure.
 - Calculer la valeur du paramètre a , arête de la maille, de l'iodure de thallium.
 - Exprimer la compacité en fonction des rayons ioniques.
 - Exprimer la masse volumique en fonction de la masse molaire de l'iodure de thallium et du paramètre a .
- On donne le rayon des ions iodure $r_- = 220 \text{ pm}$ et le rayon des ions thallium $r_+ = 173 \text{ pm}$.
- Cette coordinnence de 8 correspond à un système cubique pour lequel l'anion occupe les sommets du cube, et le cation le centre du cube.
Cette structure est identique à celle du chlorure de césium CsCl .
 - Le schéma de cette maille nous donne :



En noir sont représentés les ions iodure, et en gris les ions thallium. La position des ions peut évidemment être inversée.

- Dans cette structure de coordinnence 8/8, le contact se fait suivant la diagonale du cube de paramètre a , soit :

$$a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-).$$

Les cations ne devant pas être en contact les uns avec les autres suivant l'arête du cube, nous en déduisons que $2r_- \leq a$.

Nous obtenons donc :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-)$$

$$2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-) \Rightarrow r_+ + r_- \geq \sqrt{3}r_-$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{3}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{3} \quad \text{donc} \quad \frac{r_+}{r_-} \geq 0,732.$$

Il faut donc que le rapport soit compris entre 1 et 0,732.

Avec les valeurs des rayons des deux ions, nous obtenons 0,786, soit une valeur légèrement supérieure à la limite inférieure. La valeur des rayons est donc compatible avec cette structure de coordinence 8/8.

- d. Puisque dans cette structure de coordinence 8/8, le contact se fait suivant la diagonale du cube de paramètre a , nous avons :

$$a = \frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}} = \frac{2(173 + 220)}{\sqrt{3}} = 453,8 \text{ pm.}$$

Donc $a = 453,8 \text{ pm}$.

- e. Cette structure comporte un ion thallium et un ion iodure.

La compacité est donc : $C = \frac{\frac{4}{3}\pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi (173^3 + 220^3)}{453,8^3} = 0,709.$

- f. La masse volumique s'exprime par la relation $\rho = \frac{M_{\text{Tl}} + M_{\text{I}}}{N_A \cdot a^3}.$

Exercice 12.2

Cristal de bromure d'argent

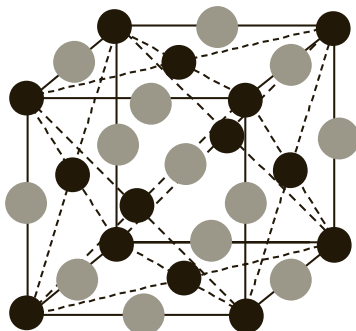
Le bromure d'argent cristallise dans une structure du type de celle de NaCl. On peut considérer ce cristal comme l'imbrication de deux réseaux l'un dans l'autre : celui des ions argent et celui des ions bromure.

- Représenter la maille du cristal.
- Quelle est la coordination de chacun de ces ions ?
- Cette structure était-elle prévisible à partir des rayons ioniques ?
- Calculer le nombre d'ions argent et bromure dans la maille élémentaire.
- Quelle est la longueur a de l'arête de la maille ?
- Calculer la compacité de cette maille.
- Calculer la masse volumique de ce cristal.

On donne le rayon des ions bromures $r_- = 195$ pm et le rayon des ions argent $r_+ = 126$ pm.

Masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de l'argent = 107,9 ; et du brome = 79,9.

- a. Le bromure d'argent cristallise suivant un réseau cubique à faces centrées pour l'un des ions, avec occupation des sites octaédriques pour l'autre espèce ionique.



Peu importe l'espèce qui occupe l'une ou l'autre des positions, les rôles pouvant être inversés.

- b. Dans ce type de structure, la coordinnence est 6/6, c'est-à-dire que chaque sphère est en contact avec six autres sphères.
- c. Le contact entre anions et cations se fait suivant l'arête du cube de paramètre a , soit : $a = 2(r_+ + r_-)$.

Les ions de même signe ne devant pas être en contact, et les anions étant les ions les plus gros, nous en déduisons que $4r_- \leq a\sqrt{2}$ (suivant la diagonale de la face du cube).

Nous obtenons donc :

$$2\sqrt{2}r_+ + 2\sqrt{2}r_- \geq 4r_-$$

$$r_+ + r_- \geq \frac{4r_-}{2\sqrt{2}} = r_- \sqrt{2}$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{2}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{2} \quad \text{donc} \quad \frac{r_+}{r_-} \geq 0,414.$$

Une autre structure ionique existante est une structure de coordinnence 8/8. Le contact se fait alors suivant la diagonale du cube de paramètre a :

$$a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-).$$

Les cations ne devant pas être en contact les uns avec les autres suivant l'arête du cube, nous en déduisons que $2r_- \leq a$.

Nous obtenons :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-)$$

$$2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-) \Rightarrow r_+ + r_- \geq \sqrt{3}r_-$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{3}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{3} \quad \text{donc} \quad \frac{r_+}{r_-} \geq 0,732.$$

Pour que des cations et des anions cristallisent dans un système identique à celui de NaCl, il faut que le rapport du rayon des cations sur celui des anions soit compris entre 0,414 et 0,732.

Avec les valeurs des rayons ioniques des ions argent et bromure, on obtient 0,646. Ces valeurs de rayons ioniques permettaient donc de prévoir ce type de structure.

d. Il y a 4 ions bromure et 4 ions argent.

e. Nous avons la relation $a = 2(r_+ + r_-)$ donc $a = 642$ pm.

f. La compacité étant égale à $C = \frac{\text{Volume des atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}}$, nous obtenons :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r_-^3 + r_+^3)}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (195^3 + 126^3)}{642^3} = 0,596.$$

La compacité est donc de 59,6 %.

g. En considérant toujours que la maille contient quatre ions argent et quatre ions bromure pour un volume égal à a^3 , nous obtenons :

$$\rho_{\text{AgBr}} = \frac{4(M_{\text{Ag}} + M_{\text{Br}})}{a^3 N_A} = \frac{4(107,9 \cdot 10^{-3} + 79,9 \cdot 10^{-3})}{(642 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 4\,715,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Exercice 12.3

* Solubilité du chlorure d'argent (d'après Centrale, 1993)

Le chlorure d'argent cristallise dans le même système que NaCl.

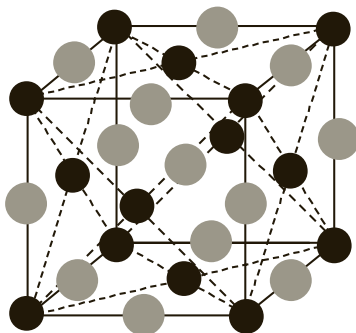
a. Calculer la masse volumique de AgCl.

b. AgCl est peu soluble dans l'eau alors que NaCl l'est fortement. Expliquer cette différence de comportement.

Masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de l'argent = 107,9 ; et du chlore = 35,5.

Paramètre de la maille $a = 555$ pm.

- a. Dessinons la maille (en gris, les ions chlorure, et en noir les ions argent).



Nous dénombrons quatre ions chlorure et quatre ions argent dans cette structure. La masse volumique s'exprime donc par :

$$\rho_{\text{AgCl}} = \frac{4(M_{\text{Ag}} + M_{\text{Cl}})}{a^3 N_A} = \frac{4(107,9 \cdot 10^{-3} + 35,5 \cdot 10^{-3})}{(555 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 5\,573,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

- b. La différence d'électronégativité entre le sodium et le chlore est beaucoup plus importante que celle entre l'argent et le chlore.
- Dans NaCl, les liaisons sont donc purement ioniques, et l'eau n'intervient que pour séparer les ions et les solvater.
 - Dans AgCl, les liaisons sont partiellement ioniques, donc avec un caractère partiellement covalent. Les molécules d'eau doivent donc d'abord rompre ces liaisons, pour seulement ensuite séparer les ions formés et les solvater.

Exercice 12.4

* Oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium cristallise dans une structure de type NaCl.

- a. Démontrer la composition stœchiométrique de cet oxyde de magnésium.
 - b. Le paramètre a de la maille valant 410 pm, calculer la masse volumique de cet oxyde.
On donne les masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) du magnésium = 24,3 et de l'oxygène = 16,00.
- a. Cet oxyde cristallisant dans une structure de type NaCl, nous savons qu'il y a quatre cations pour quatre anions.
Stœchiométriquement, il y a donc autant de cations que d'anions, et la formule statistique de cet oxyde est MgO .
 - b. La masse volumique vaut donc :

$$\rho_{\text{MgO}} = \frac{4M_{\text{MgO}}}{a^3 N_A} = \frac{4 \times (24,3 \cdot 10^{-3} + 16,0 \cdot 10^{-3})}{(410 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 3\,885,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

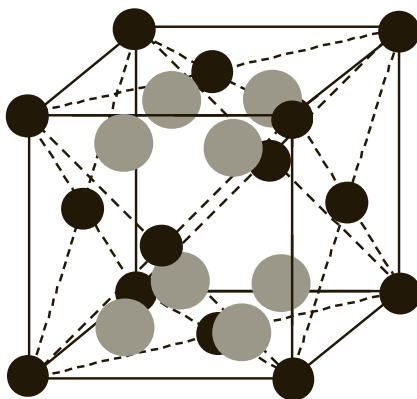
Exercice 12.5

* Étude de la thorine (d'après ESEM, 1994)

* La thorine ThO_2 cristallise dans la même structure que CaF_2 où les ions Th^{4+} jouent le rôle des ions Ca^{2+} , et les ions O^{2-} celui des ions F^- .

- Représenter cette structure de maille.
- La masse volumique de la thorine est de $\rho = 9,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Calculer le paramètre de la maille a (arête du cube).
- Le rayon ionique de Th^{4+} étant de 119 pm et celui de O^{2-} de 124 pm, calculer la valeur théorique de ce même paramètre a .
- En comparant les deux valeurs obtenues, déduire la nature de la liaison entre ces ions dans le cristal.
On donne les masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) du thorium = 232,04 et de l'oxygène = 16,00.

- La structure du fluorure de calcium correspond à un réseau cubique à faces centrées pour les ions calcium ; les ions fluorure occupant la totalité des sites tétraédriques.



En noir, les ions thorium, et en gris les ions oxygène.

(On rappelle que les sites tétraédriques d'une structure cfc sont situés au centre des petits cubes d'arête $a/2$.)

- Nous dénombrons huit ions oxygènes (situés dans les huit sites tétraédriques), et quatre ions thorium (quatre entités par structure cfc). Cela représente donc quatre molécules de thorine ThO_2 .

La masse volumique vaut donc : $\rho_{\text{ThO}_2} = \frac{4 \frac{M_{\text{ThO}_2}}{N_A}}{a^3}$, soit :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \frac{M_{\text{ThO}_2}}{N_A}}{\rho_{\text{ThO}_2}}} = \sqrt[3]{\frac{4 \frac{(232,04 \cdot 10^{-3} + 32 \cdot 10^{-3})}{6,02 \cdot 10^{23}}}{9860}} = 562,5 \text{ pm.}$$

- c. Le contact entre ions de signe opposé se fait suivant la diagonale du petit cube d'arête $a/2$, soit : $\frac{a}{2}\sqrt{3} = 2r_+ + 2r_-$, donc :

$$a = \frac{4r_+ + 4r_-}{\sqrt{3}} = \frac{4(119 + 124)}{\sqrt{3}} = 561,2 \text{ pm.}$$

- d. Nous observons que les valeurs sont proches à 0,2 % près. L'hypothèse selon laquelle les liaisons sont ioniques dans cette structure est par conséquent exacte.

Exercice 12.6

* Étude du sulfure de zinc

*

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc type blende (de l'allemand *blenden*, briller) ou encore sphalérite. Cette blende correspond à du sulfure de zinc cristallisant dans une structure cubique : les ions sulfure occupent un réseau cubique à faces centrées, et les ions zinc occupent la moitié des sites tétraédriques.

- Déterminer le nombre d'ions de chaque type dans cette maille.
- Quelle est la coordinence de chaque ion ?
- Sachant que la masse volumique de la blende est de $4\,080 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, calculer le paramètre a de la maille.
- Connaissant les rayons ioniques des ions soufre S^{2-} (184 pm) et des ions zinc Zn^{2+} (74 pm), calculer le paramètre a' de la maille.
- Comparer les deux valeurs a et a' et conclure.

Le sulfure de zinc peut également cristalliser dans une autre structure hexagonale compacte appelée wurtzite ; les ions sulfure constituent une structure hexagonale compacte, et les ions zinc occupent la moitié des sites tétraédriques.

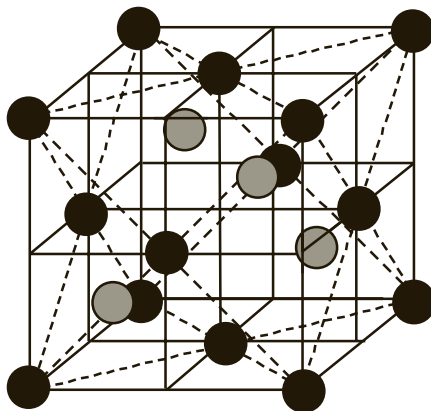
- Calculer la masse volumique de la wurtzite sachant que le paramètre a_w de la maille est de 381 pm.

On donne les masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) du zinc = 64,4 et du soufre = 32,1.

- La structure de la maille est donnée dans le texte, ce qui permet de calculer le nombre d'ions présents dans cette structure.

Ions sulfure : 8 aux sommets du cube comptant pour $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion, et 6 au centre des faces comptant pour $6 \times \frac{1}{2} = 3$ ions, soit un total de 4 ions sulfure.

Ions zinc : 4 dans 4 sites tétraédriques.



Les sphères noires représentent les ions sulfure, les sphères grises les ions zinc occupant la moitié des sites tétraédriques.

- b. Chaque ion est entouré de quatre voisins ; la coordinance est donc 4/4.
 c. La formule de la masse volumique permet d'accéder au paramètre a de la maille par la relation :

$$\rho = \frac{4 \left(\frac{M_{\text{Zn}} + M_{\text{S}}}{N_A} \right)}{a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 \left(\frac{M_{\text{Zn}} + M_{\text{S}}}{N_A} \right)}{\rho}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{4 \left(\frac{64,4 \cdot 10^{-3} + 32,1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \right)}{4080}} = 539,6 \text{ pm.}$$

- d. Connaissant les rayons ioniques des ions soufre S^{2-} (184 pm) et des ions zinc Zn^{2+} (74 pm), nous appliquons la condition de contact entre ions de signe opposé suivant l'arête a' du cube, soit :

$$r^+ + r^- = a' = 184 + 74 = 258 \text{ pm.}$$

- e. Nous constatons que a' est largement inférieur à a , ce qui ne peut s'expliquer que par une interpénétration des sphères représentant les ions. La liaison entre ces ions n'est donc pas purement ionique, mais doit présenter un certain caractère covalent.
 f. Le réseau étant de type hexagonal compact pour les ions soufre, avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les ions zinc, calculons d'abord le nombre d'ions de chaque espèce présents dans la maille :

– Ions soufre : 6 ions par maille.

– Ions zinc : il y a 12 sites tétraédriques, dont seule la moitié est occupée, soit 6 sites contenant des ions zinc.

Le volume V de la maille hexagonale compacte a déjà été calculé au chapitre 6 consacré aux cristaux atomiques et vaut $V = 3a^3\sqrt{2}$.

Le paramètre de la maille a_w valant 382 pm, nous pouvons calculer la masse volumique de la wurtzite :

$$\rho = \frac{6M_S + 6M_{Zn}}{V \cdot N_A} = \frac{6M_S + 6M_{Zn}}{3a^3\sqrt{2} \cdot N_A} = \frac{6 \times 32,1 \cdot 10^{-3} + 6 \times 64,4 \cdot 10^{-3}}{3 \times (382 \cdot 10^{-12})^3 \times \sqrt{2} \times 6,02 \cdot 10^{23}} \\ = 4\,066 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Exercice 12.7

* Oxyde de baryum (d'après Mines et Ponts, 2001)

* Les règles de construction des cristaux sont souvent énoncées comme suit dans le cas majoritaire où les anions sont les ions les plus gros.

Règle 1. Le cristal est électriquement neutre.

Règle 2

- Les anions de rayons R forment un réseau (dit réseau hôte), dans lequel les cations de rayon r occupent les sites interstitiels.
- Les cations sont entourés d'anions, la distance cation-anion la plus courte est déterminée par la somme des rayons ioniques (les ions de signes opposés sont considérés comme des sphères dures en contact).
- Le cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver à son contact (coordination maximale).

L'oxyde de baryum BaO possède la structure du chlorure de sodium ; les ions oxydes constituent une structure cubique à faces centrées, dont les ions baryum occupent tous les sites octaédriques.

Données

Rayons ioniques : $r = 134,4$ pm (ion baryum) et $R = 140$ pm (ion oxyde).

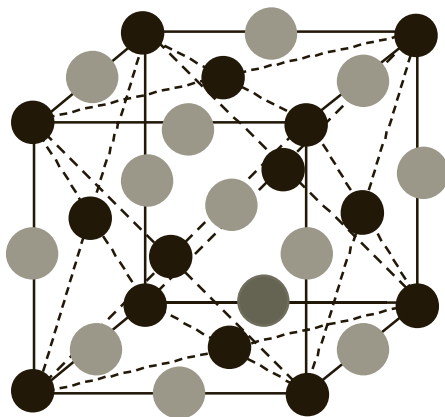
Masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) $O = 16$; $Ba = 137$.

Numéro atomiques $Z_{(\text{oxygène})} = 8$; $Z_{(\text{baryum})} = 56$.

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? Justifier.
- Le composé BaO respecte-t-il la règle 1 ?
- Par quelle méthode expérimentale détermine-t-on la structure des cristaux ? Nommer la technique.
- Représenter la maille élémentaire de la structure du composé BaO.
- Donner la relation littérale entre la valeur de l'arête a et celles des rayons ioniques des ions.
- On détermine expérimentalement $a = 553$ pm plus ou moins 5 pm. La règle 2a est-elle respectée ?
- Calculer la masse volumique de BaO.

- a. Donnons la configuration électronique de ces deux éléments d'après la règle de Klechkowski :
- pour l'oxygène ($Z = 8$) : $1s^2, 2s^2, 2p^4$;
 - pour le baryum ($Z = 56$) : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$.
- Il manque donc à l'oxygène deux électrons pour saturer son orbitale $2p$: il formera l'ion O^{2-} .
- Le baryum doit perdre deux électrons pour vider entièrement son orbitale $6s$: il formera l'ion Ba^{2+} .
- b. Le cristal BaO respecte donc la règle n° 1 puisque ce composé est électriquement neutre.
- c. La détermination de la structure des métaux utilise principalement la diffraction des rayons X, puisque chaque structure cristalline va diffracter différemment les rayons.
- d. L'énoncé nous indique que le BaO cristallise dans une structure type NaCl, soit un réseau cubique à faces centrées pour l'un des ions, avec occupation des sites octaédriques pour l'autre ion.



- e. Dans une telle structure, il y a tangence des ions de signe opposé suivant l'arête a du cube, soit :

$$a = 2(R + r).$$

- f. Le calcul de l'arête a de la maille par la relation précédente nous donne :

$$a = 2(140 + 134,4) = 548,8 \text{ pm}.$$

La règle 2 n'est donc pas tout à fait respectée puisque la valeur de a déterminée expérimentalement est comprise entre 549 pm et 558 pm.

- g. Nous savons que dans une structure type NaCl, il y a l'équivalent de quatre cations et de quatre anions ; la masse volumique est alors égale à :

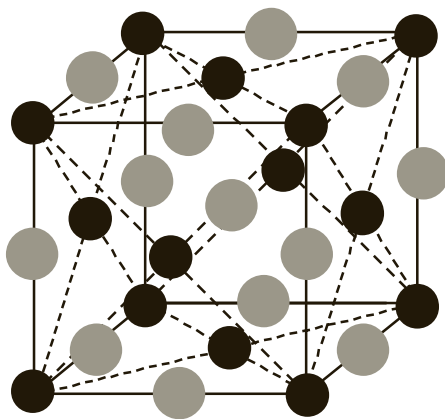
$$\rho = \frac{4(M_{Ba} + M_O)}{N_A \cdot a^3} = \frac{4(137 + 16) \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (553 \cdot 10^{-12})^3} = 6011,45 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Exercice 12.8

Étude du minerai de plomb (d'après Mines et Ponts 2002)

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb PbS ou galène qui possède une structure de type chlorure de sodium.

- Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.
 - Définir le terme de « coordinence » et donner la coordinence des ions dans cette structure.
 - Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre a de la maille. On établira pour cela la relation existant entre ρ et a .
 - Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rayons ioniques $r_{\text{Pb}^{2+}} = 118 \text{ pm}$ et $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$.
- La structure de la galène est constituée d'un réseau cubique à faces centrées pour l'un des ions, avec occupation des sites octaédriques pour l'autre ion.



Les sites octaédriques sont placés au milieu des arêtes et au centre du cube.

- La coordinence correspond au nombre de voisins directs que possède une sphère (ici un ion). Ce sont donc les sphères qui sont tangentes à la sphère étudiée. Dans une structure de type NaCl , la coordinence est 6/6. Cela signifie que chaque ion Pb^{2+} est en contact avec 6 ions S^{2-} (et inversement).
- Le décompte des ions dans cette structure nous amène à 4 ions Pb^{2+} et à quatre ions S^{2-} .

La masse volumique vaut donc, en faisant apparaître le paramètre a de la maille :

$$\rho = \frac{4(M_{\text{Pb}} + M_{\text{S}})}{N_A \cdot a^3} \quad \text{donc} \quad a = \sqrt[3]{\frac{\rho N_A}{4(M_{\text{Pb}} + M_{\text{S}})}}$$

- d. Le contact entre anions et cations se fait suivant l'arête du cube de paramètre a , soit : $a = 2(r_+ + r_-)$.

Les ions de même signe ne devant pas être en contact, et les anions étant les ions les plus gros, nous en déduisons que $4r_- \leq a\sqrt{2}$ (suivant la diagonale de la face du cube).

Nous obtenons donc :

$$2\sqrt{2}r_+ + 2\sqrt{2}r_- \geq 4r_-$$

$$r_+ + r_- \geq \frac{4r_-}{2\sqrt{2}} = r_- \sqrt{2}$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{2}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{2} \text{ donc } \frac{r_+}{r_-} \geq 0,414$$

Une autre structure ionique existante est une structure de coordination 8/8 type CsCl. Le contact se fait alors suivant la diagonale du cube de paramètre a : $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$.

Les cations ne devant pas être en contact les uns avec les autres suivant l'arête du cube, nous en déduisons que $2r_- \leq a$.

Nous obtenons donc :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$$

$$2r_- \leq \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) \Rightarrow r_+ + r_- \geq \sqrt{3}r_-$$

$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} \geq \sqrt{3}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 \geq \sqrt{3} \text{ donc } \frac{r_+}{r_-} \geq 0,732$$

Pour que des cations et des anions cristallisent dans un système identique à celui de NaCl, il faut donc que le rapport du rayon des cations sur celui des anions soit compris entre 0,414 et 0,732.

Avec les valeurs des rayons fournies dans l'énoncé, nous obtenons :

$$\frac{r_{\text{Pb}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} = \frac{118}{184} = 0,64$$

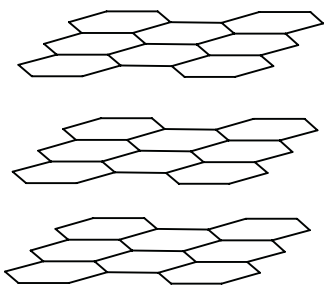
La structure de type NaCl était donc prévisible.

12.2 CRISTAUX COVALENTS

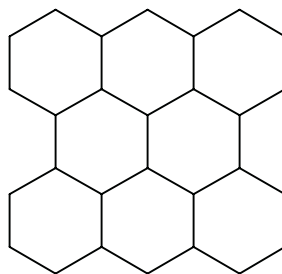
Exercice 12.9

* **Structure du carbone graphite**

- * Le graphite présente une structure cristalline hexagonale en feuillets.
- Représenter la structure du graphite en faisant clairement apparaître les feuillets.
 - Représenter la maille élémentaire du graphite.
 - Calculer la distance D entre deux feuillets.
 - Quelle nature de liaison peut-on proposer entre les feuillets ?
 - Pourquoi la poudre de graphite est-elle utilisée comme lubrifiant ?
 - Le graphite est-il conducteur d'électricité ?
 - À part le graphite et le diamant, citer une autre forme de carbone cristallin.
- On donne :
- Masse volumique du graphite égale à $2\,270\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
 - Longueur de la liaison C-C $d = 0,142\text{ nm}$.
- Les feuillets sont parallèles entre eux, constitués par des hexagones réguliers dont les sommets sont les atomes de carbone.

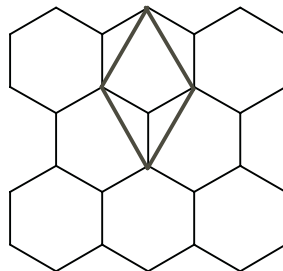


Vue latérale des feuillets



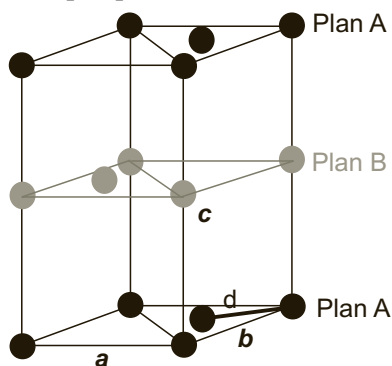
Vue de dessus d'un des feuillets

- Faisons d'abord apparaître cette maille en regardant l'un des feuillets de dessus :



le losange représente la maille vue de dessus.

Représentons cette maille en perspective :



- c. La distance D entre deux feuillets vaut la moitié de la hauteur de la maille c , cette hauteur de maille c s'obtient grâce à la masse volumique du graphite.

Il faut avant tout calculer le nombre d'atomes de carbone par maille :

- 1 atome au sein de la maille (plan B).
- 2 atomes sur les faces (plans A) appartenant à deux mailles, soit 1 atome.
- 4 atomes sur les arêtes (plan B) appartenant à quatre mailles, soit 1 atome.
- 8 atomes sur les côtés des faces (plans A) appartenant à huit mailles, soit 1 atome.

Il y a donc au total 4 atomes par maille.

$$\rho_{\text{graphite}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4M_C}{N_A \cdot V_{\text{maille}}}.$$

Le volume de la maille vaut la surface de l'hexagone par la hauteur c de la maille, ce qui donne :

$$\rho_{\text{graphite}} = \frac{4M_C}{N_A \cdot S_{\text{hex}} \cdot c} = \frac{4M_C}{N_A \cdot S_{\text{hex}} \cdot 2D}$$

$$D = \frac{4M_C}{N_A \cdot S_{\text{hex}} \cdot 2\rho_{\text{graphite}}}.$$

La surface de l'hexagone peut se diviser en deux triangles équilatéraux de surface $h \frac{a}{2}$, donc pour l'hexagone une surface $S_{\text{hex}} = ha$.

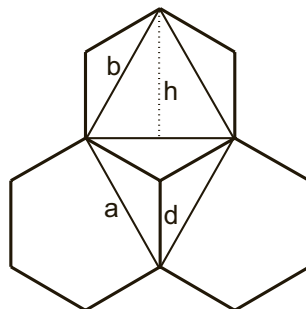
D'après le théorème de Pythagore, nous obtenons :

$$a^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + h^2 \Rightarrow h^2 = a^2 - \frac{a^2}{4} = \frac{3}{4}a^2$$

$$h = a \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

La surface de l'hexagone vaut donc :

$$S_{\text{hex}} = ha = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}.$$



La grandeur d représente la longueur de la liaison C-C dans le graphite.

Dans le triangle dont l'angle au sommet vaut 30° , nous obtenons la relation :

$$\cos 30^\circ = \frac{\frac{a}{2}}{d} = \frac{a}{2d} \Rightarrow a = 2d \cos 30^\circ = d\sqrt{3}.$$

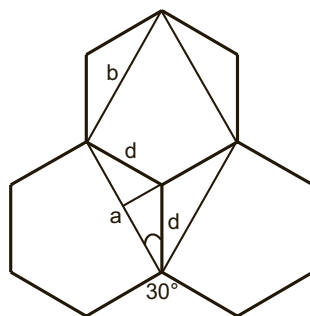
Donc $a = b = d\sqrt{3}$.

Nous pouvons alors exprimer la surface de l'hexagone en fonction de d , soit :

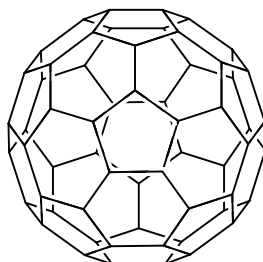
$$S_{\text{hex}} = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} = (d\sqrt{3})^2 \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{2} d^2.$$

Nous pouvons trouver D :

$$\begin{aligned} D &= \frac{4M_C}{N_A \cdot S_{\text{hex}} \cdot 2\rho_{\text{graphite}}} = \frac{4M_C}{N_A \left(\frac{3\sqrt{3}}{2} d^2 \right) 2\rho_{\text{graphite}}} \\ &= \frac{4 \times 12 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \left(\frac{3\sqrt{3}}{2} (142 \cdot 10^{-12})^2 \right) 2 \times 2270} = 335,2 \text{ pm}. \end{aligned}$$



- d. Il s'agit de liaisons faibles type interactions de van der Waals.
- e. Ces liaisons faibles peuvent facilement être rompues par un simple mouvement : les plans coulissent les uns par rapport aux autres, ce qui explique les propriétés lubrifiantes du graphite (utilisé dans les huiles graphitiques).
- f. Le graphite est conducteur d'électricité car les atomes de carbone ne faisant que trois liaisons, ils disposent chacun d'un électron libre pouvant assurer la conduction électrique. On remarque d'ailleurs que cette conduction ne peut se faire que dans la direction des feuillets, et non pas dans une direction perpendiculaire à ces feuillets, les électrons ne pouvant se déplacer qu'au sein du même feuillet.
- g. On connaît notamment les fullerènes, cristaux sphériques de carbone, servant notamment à piéger des molécules en pharmacologie ou en cosmétique.
La représentation ci-dessous concerne le C_{60} .

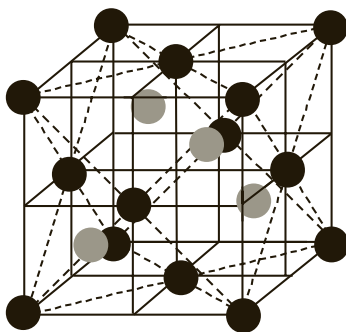


Exercice 12.10

* **Structure du carbone diamant (d'après Mines, 2006)**

* Le carbone solide existe dans la nature sous deux structures cristallines différentes : le graphite et le diamant.

- Nommer et décrire brièvement une autre structure (non naturelle) de carbone solide.
 - Représenter la maille cristalline du diamant.
 - Définir et calculer la coordinence et le nombre d'atomes par maille.
 - Donner la relation liant le paramètre de maille noté a et le rayon R d'un atome de carbone.
 - En déduire la compacité du diamant (la valeur numérique devra être calculée).
 - Calculer la masse volumique du diamant.
 - Le diamant contient-il des sites permettant d'accueillir des atomes supplémentaires ? Si oui, combien sont-ils et où se situent-ils ?
On donne $R = 0,077 \text{ nm}$.
- Nous connaissons les fullerènes, mais également les nanotubes de carbone.
 - Le carbone diamant correspond à une structure cubique à faces centrées avec occupation de la moitié des sites tétraédriques (situés au centre des demi-cubes d'arête $a/2$).



En noir les atomes de carbone de la structure cfc, en gris les atomes de carbone occupant la moitié des sites tétraédriques.

- La coordinence dans cette structure est de 4 (les atomes de carbone étant entourés par quatre autres atomes de carbone). Cette structure contient :
 - 4 atomes de carbone dans les sites tétraédriques.
 - 4 atomes de carbone de la structure cfc.
 Soit au total 8 atomes de carbone.
- Le contact entre les atomes se fait suivant la diagonale du petit cube d'arête $a/2$, soit :

$$\frac{a}{2}\sqrt{3} = 4R.$$

e. La compacité vaut donc :

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} \quad \text{avec} \quad a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$$

$$C = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 0,34.$$

f. La masse volumique vaut :

$$\rho = \frac{8 \frac{M_C}{N_A}}{a^3} = \frac{8 \frac{M_C}{N_A}}{\left(\frac{8R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{8 \frac{12 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}}{\left(\frac{8 \times 0,077 \cdot 10^{-9}}{\sqrt{3}}\right)^3} = 3\,545 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

g. Puisque les atomes de carbone n'occupent que la moitié des sites tétraédriques, il reste quatre sites de disponibles situés également au centre des petits cubes d'arête $a/2$.

Il reste également de libre tous les sites octaédriques, c'est-à-dire quatre sites au total, situés au centre de la maille et au milieu des arêtes.

Exercice 12.11

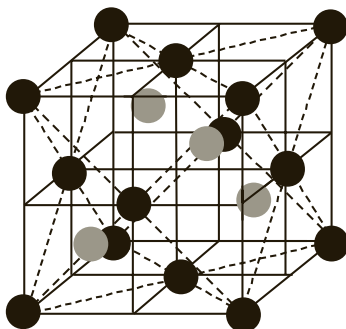
* Le silicium

* Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant.

- Donner un schéma clair de la maille.
- Calculer la compacité de cet empilement.
- Quelles sont les valeurs maximales des rayons des lacunes tétraédriques et octaédriques présentes dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium r_{Si} , puis on donnera les valeurs numériques approchées des rayons des deux types de lacune.
- Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium SiC. Sachant que le paramètre de maille a passe de 540 pm dans le silicium à 460 pm dans SiC, s'agit-il d'un composé de substitution ou d'insertion ?
- Quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone dans ce composé ?

Données : $r_{\text{Si}} \approx 120 \text{ pm}$; $r_{\text{C}} \approx 80 \text{ pm}$.

- a. Le carbone diamant correspond à une structure cubique à faces centrées avec occupation de la moitié des sites tétraédriques :



Les sphères représentent les atomes de silicium ; en noir ceux dans la structure cfc ; en gris ceux des sites tétraédriques.

- b. Une telle structure contient :
 – dans la moitié des sites tétraédriques : 4 atomes ;
 – dans la structure cfc : 4 atomes.

Soit un total de 8 atomes de silicium dans cette maille.

Nous savons que les atomes sont tangents suivant la diagonale du petit cube d'arête $a/2$. La compacité vaut donc :

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} \text{ avec } a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$$

$$C = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 0,34.$$

Cette valeur est évidemment la même que pour celle du diamant puisque les structures de maille sont similaires.

- c. Nous calculons les rayons des sites en fonction du rayon de l'atome de silicium.
 – **Sites tétraédriques**

Suivant la diagonale du petit cube, nous obtenons :

$$\frac{a}{2} \sqrt{3} = 2r_{\text{Si}} + 2R_T \Rightarrow R_T = \frac{a}{4} \sqrt{3} - r_{\text{Si}}.$$

Dans une structure compacte, il y a tangence des atomes suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Si}} \Rightarrow a = \frac{4r_{\text{Si}}}{\sqrt{2}}.$$

$$\text{Nous obtenons } R_T = \frac{\left(\frac{4R_{\text{AU}}}{\sqrt{2}}\right)}{4} \sqrt{3} - r_{\text{Si}} = r_{\text{Si}} \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) = 0,225r_{\text{Si}}.$$

Nous obtenons donc une valeur de $R_T = 27 \text{ pm}$.

– Sites octaédriques

Suivant une arête du cube, nous obtenons :

$$a = 2r_{\text{Si}} + 2R_{\text{O}} \Rightarrow R_{\text{O}} = \frac{a}{2} - r_{\text{Si}}.$$

Nous avons toujours une tangence suivant la diagonale de la face du cube, soit :

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Si}} \Rightarrow a = \frac{4r_{\text{Si}}}{\sqrt{2}}.$$

Ce qui nous donne :

$$R_{\text{O}} = \frac{\left(\frac{4r_{\text{Si}}}{\sqrt{2}}\right)}{2} - r_{\text{Si}} = (\sqrt{2} - 1)r_{\text{Si}} = 0,414r_{\text{Si}}.$$

La valeur est donc de 49,7 pm.

- d. La valeur du rayon du carbone ne lui permet pas de pouvoir s'insérer dans les sites de la structure cfc du silicium ; seul un alliage par substitution est envisageable pour le carbure de silicium.
- e. Le paramètre de la maille ayant fortement diminué, on peut penser qu'il y a eu interpénétration des atomes de silicium et de carbone : la liaison doit être en partie covalente.

12.3 CRISTAUX MOLÉCULAIRES

Exercice 12.12

* Les cristaux de diiode

*

Le diiode à température ambiante est un solide de couleur violette (du grec *iodes*, violet).

Le diiode cristallise dans une structure cfc. Mais du fait de la géométrie de la molécule, cette maille est déformée et cristallise dans le type structural suivant : le réseau présente la symétrie orthorhombique ; la maille est un prisme droit à base rectangulaire (de côtés a et b et de hauteur c) et chaque sommet ainsi que chaque centre de face est occupé par l'entité I_2 . (Aucune connaissance préalable sur ce type de structure n'est nécessaire pour la résolution des questions suivantes.)

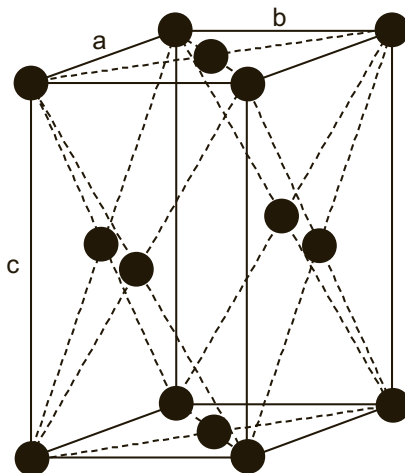
Dans le cas du diiode, les paramètres de maille ont pour valeur approximative : $a = 725 \text{ pm}$; $b = 980 \text{ pm}$; $c = 480 \text{ pm}$.

- a. Représenter cette maille.
- b. Combien de motifs I_2 la maille possède-t-elle en propre ?
- c. Pourquoi parle-t-on pour ce cristal de « cristal de van der Waals » ?
- d. Quelle est la masse volumique approximative du diiode solide ?

e. Les cristaux de diiode « flottent-ils » sur l'eau ?

Masse molaire de l'iode $M = 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a. La maille correspond bien à une cfc déformée :



Pour simplifier la représentation, les molécules de diiode ont été représentées par des sphères.

b. Comme pour toute structure cfc, la maille contient 4 molécules.

c. La cohésion d'un tel cristal est assurée par des liaisons de type van der Waals : interactions dipôle induit – dipôle induit.

d. La particularité du calcul de la masse volumique est que l'on a ici affaire à un « pavé » dont le volume V vaut $a \times b \times c$.

La masse volumique vaut donc :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{4 \frac{M_{\text{I}_2}}{N_A}}{V} = \frac{4 M_{\text{I}_2}}{(a \cdot b \cdot c) N_A} \\ &= \frac{4 \times (126,9 \cdot 10^{-3} \times 2)}{(725 \cdot 10^{-12} \times 980 \cdot 10^{-12} \times 480 \cdot 10^{-12}) 6,02 \cdot 10^{23}} = 4\,945 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}. \end{aligned}$$

e. La densité de ces cristaux est de 4,9 : ils ne peuvent donc pas « flotter » à la surface de l'eau.